

Diss. ETH Nr. 6888

PORPHYRINE UND METALLPORPHYRINE IM EINFLUSSBEREICH  
OXIDISCHER GRENZFLÄCHEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
URS RENÉ BERNER  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 21. November 1952  
von Rapperswil (AG) und Zetzwil (AG)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. W. Schneider, Referent  
Prof. Dr. R. Gut, Korreferent

1981

## XI. Zusammenfassung

Der Einfluss oxidischer Oberflächen auf den Einbau von Metallen in Porphyrine wurde am Beispiel des Fe(III)-Einbaus in Tetra-(N-methylpyridyl)porphyrin (TMePyP) an der Grenzfläche Silikagel/Wasser untersucht. An der gleichen Grenzfläche und mit dem gleichen Porphyrin wurden Metallaustauschprozesse unter natürlichen pH-Bedingungen ( $\text{pH} \approx 8$ ) sowie Demetallierungen aus adsorbierten Metallporphyrinen in stark saurer Umgebung studiert. Schliesslich konnten mit der Adsorption von TMePyP an/im Schichtsilikat Montmorillonit einige Eigenschaften dieser speziellen oxidischen Grenzflächen aufgezeigt werden.

Die Adsorption von Porphyrinen an suspendiertem Silikagel wird durch die Ladung des Porphyrins und durch den pH der Suspension bestimmt. Negativ geladenes Tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin wird im pH-Bereich 1 - 13 praktisch nicht adsorbiert. Dagegen hängt die Adsorption des positiv geladenen TMePyP (und dessen Metallkomplexe) stark vom pH der Suspension und damit von der Oberflächenladung des Silikagels ab. Die in  $\mu\text{Mol}$  Porphyrin/g  $\text{SiO}_2$  gemessene Adsorption reicht von  $\approx 1$  (bei pH 1) bis zur Sättigung von  $\approx 100$  bei pH 9.

Die Protonenaustauschkapazität von Silikagel (60 HR; Merck) wurde durch Umsetzen des Festkörpers mit Alkalihydroxid bestimmt. Die Messwerte betragen 1.44 Mol/kg in 0.5 M NaCl und 1.72 Mol/kg in 0.5 M LiCl. Die Austauschkapazität hängt sowohl von der Ionenstärke der Suspension als auch in starkem Masse von experimentellen Parametern ab. Eine Abhängigkeit von der Natur des Inertelektrolyten konnte nicht schlüssig nachgewiesen werden.

Die Adsorption von Fe(III) an Silikagel aus sauren wässrigen Suspensionen ( $\text{pH} < 3$ ) kann durch die Oberflächenkomplexe  $(\equiv\text{SiO})\text{Fe}^{2+}$  und  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Fe}^+$  befriedigend wiedergegeben werden. Die Gleichgewichtskonstanten betragen  $\approx 100$  für die Bildung von  $(\equiv\text{SiO})\text{Fe}^{2+}$  aus  $\equiv\text{SiOH}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  sowie  $\approx 0.15$  für die Bildung von  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Fe}^+$  aus  $(\equiv\text{SiO})\text{Fe}^{2+}$  und  $\equiv\text{SiOH}$ . Die bei höheren pH-Werten ( $\text{pH} > 2.5$ ) auftretende hydrolytische Vernetzung des Fe(III) wird mit dem Löslichkeitsprodukt  $[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^4 \leq 10^{-49}$  quantitativ erfasst.

Die Kinetik des Fe(III)-Einbaus in TMePyP an der Phasengrenzfläche  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  zeigte, dass die Oberflächenkomplexe  $(\equiv\text{SiO})\text{Fe}^{2+}$  und  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Fe}^+$  die reaktiven Spezies darstellen. Die oberen Grenzwerte der individuellen Geschwindigkeitskonstanten (umgerechnet auf homogene Verhältnisse) betragen  $\sim 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  für  $(\equiv\text{SiO})\text{Fe}^{2+}$  und  $9.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  für  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Fe}^+$ . Damit reagieren die Oberflächenkomplexe erwartungsgemäss langsamer als ihre Analoga in homogener Lösung (der  $k_2$ -Wert für  $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{aq}}^{2+}$  beträgt  $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Die hohe Konzentration der Grenzflächenkomplexe führt aber trotzdem zu gesteigerten Umsatzraten im heterogenen System.

In Gegenwart des Schichtsilikates Montmorillonit (Wyoming Bentonit) wird Fe(III) nicht mehr in TMePyP eingebaut. Das Porphyrin wird durch Adsorption in den Zwischenschichten desaktiviert. Die gemessene Adsorption beträgt  $160 \pm 6 \mu\text{Mol TMePyP/g}$  Montmorillonit, in guter Uebereinstimmung mit Literaturwerten. TGA-Experimente mit beladenem Bentonit belegten zusammen mit Röntgenpulveraufnahmen, dass durch die Adsorption von TMePyP nahezu das gesamte Zwischenschichtwasser verdrängt wird.

An  $\text{SiO}_2$  adsorbierte Metallporphyrine können mit gasförmiger HCl demetalliert werden. Diese Reaktionen sind zum Teil reversibel. Für den Ausbau von Cu(II) und Fe(III) wurden Halbwertszeiten von Minuten bzw. Stunden gemessen. Nickel baut etwas langsamer aus ( $t_{1/2} \sim 10$  Tage) und Vanadylporphyrin bleibt über Monate stabil. Unter diesen stark sauren Bedingungen ist auch der Austauschprozess  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P} + \text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{P} + \text{Fe}(\text{III})$  beobachtet worden.

Abstract

The influence of oxide surfaces on the incorporation of metals into porphyrins was investigated. The incorporation of Fe(III) in tetra(N-methylpyridyl)porphyrin (TMePyP) at the silica gel/water interface was chosen for an example. Metal exchange processes with the metalloporphyrin molecule adsorbed at the same interface were studied at natural pH conditions ( $\text{pH} \approx 8$ ), as were demetalizations from adsorbed metalloporphyrins in strongly acidic environments. Finally, adsorption studies of TMePyP on and in montmorillonite, a layer silicate, demonstrated some intrinsic properties of this specific oxide interface.

The adsorption of porphyrins by suspended silica gel particles is determined by the charge of the porphyrins and the pH of the solution. Little adsorption of negatively charged tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin was observed at pH 1 to 13. The adsorption of the positively charged TMePyP (and its metal complexes), however, depends strongly on the pH of the suspension and hence on the surface charge of the silica gel particles. The adsorption, given in  $\mu\text{moles porphyrin/g SiO}_2$ , ranges from  $\sim 1$  (at  $\text{pH}=1$ ) up to the saturation concentration of  $\sim 100$  at  $\text{pH}=9$ . The proton exchange capacity of the silica gel (60 HR, Merck) was determined by letting the solid react with alkali hydroxide. Values of 1.44 moles/kg in 0.5 M NaCl and 1.72 moles/kg in 0.5 M LiCl were found. The exchange capacity not only depends on the ionic strength of the suspension, but also strongly on the experimental parameters. A dependence on the nature of the inert electrolyte could not be established conclusively.

The adsorption of Fe(III) by silica gel in acidic suspensions ( $\text{pH} < 3$ ) can be explained satisfactorily by  $(\equiv\text{SiO})\text{Fe}^{2+}$  and  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Fe}^+$  surface complexes. The equilibrium constants were found to be  $\sim 100$  for the formation of  $(\equiv\text{SiO})\text{Fe}^{2+}$  from  $\equiv\text{SiOH}$  and  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  and  $\sim 0.15$  for the formation of  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Fe}^+$  from  $(\equiv\text{SiO})\text{Fe}^{2+}$  and  $\equiv\text{SiOH}$ , respectively. The hydrolytic polymerization of Fe(III) at higher pH values ( $\text{pH} > 2.5$ ) can be described

quantitatively by the solubility product of  $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^4 \leq 10^{-49}$ .

The kinetics of Fe(III) incorporation in TMePyP at the  $\text{SiO}_2$ /water interface showed that the reactive species consist of surface complexes of the form  $(\equiv\text{SiO})\text{Fe}^{2+}$  and  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Fe}^+$ . Upper limits for the individual rate constants of  $\sim 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  for  $(\equiv\text{SiO})\text{Fe}^{2+}$  and  $\sim 9.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  for  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Fe}^+$  were determined. In the calculations the reactive surface complexes were treated as molecules in homogeneous systems. Hence, as could be expected, the surface compounds react slower than do their analogs in homogeneous solutions (the  $k_2$  value for  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  being  $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). However, the large concentration of interface surface complexes results in increased turnover rates in the heterogeneous system.

In the presence of montmorillonite (Wyoming bentonite, a layer silicate), Fe(III) is not incorporated in TMePyP. The porphyrin molecules are deactivated by the adsorption in the interstitial layers. The adsorption was determined to be  $160 \pm 6$   $\mu\text{moles TMePyP/g montmorillonite}$  in good agreement with published data. TGA experiments of loaded bentonite demonstrated, together with X-ray powder patterns, that nearly all of the interstitial water molecules had been replaced by the adsorption of TMePyP.

Metalloporphyrins adsorbed by  $\text{SiO}_2$  can be demetalized by gaseous HCl; some of these reactions are reversible. Halftimes of minutes and hours were found for the extraction of Cu(II) and Fe(III), respectively. Nickel was extracted at a considerable slower rate ( $t_{1/2} \sim 10$  days) and vanadiumporphyrin remained stable during months. In the same strongly acidic environment the exchange reaction  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{P} + \text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{P} + \text{Fe}(\text{III})$  has also been observed.